

## 学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目 (Dissertation Title)	金属直接窒化法による難焼結性材料 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\text{AlN}$ の作製 — 特に, 形態制御と生成機構による高品質化—
氏 名(Name)	中村 美幸

## 1. はじめに

難焼結材料  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$  材料は構造材料, 電子材料セラミックス等に広く使用されている。本研究では, これらのセラミックスの信頼性に最も影響を与える原料の高品質化を主に検討した。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  では低コスト化が可能な金属 Si の直接窒化を行い,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  塊生成物の形態制御による粒度調整を検討した。 $\text{AlN}$  では高熱伝導が期待される whisker に注目し, 最も基礎となる Al 粉末と  $\text{N}_2$  との反応による高アスペクト比の  $\text{AlN}$  whisker を作製するため温度変化に伴う形態挙動とその生成機構を検討した。

2.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料

$\text{Si}_3\text{N}_4$  原料製造は金属 Si 直接窒化法と  $\text{SiCl}_4$  を原料としたハロゲン化ケイ素法に大別される。ハロゲン化ケイ素法の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末は気相を介して合成されるため, 高純度, 高  $\alpha$  分率 ( $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  の割合) で粒度を容易に調整でき,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  材料の原料作製では優位な位置付けにあった。一方, 金属 Si 直接窒化法は大量生産が可能であることよりコスト的には有利なプロセスであるが, ① 工業用 Si を用いるため, 金属不純物量が多い, ② 大きな発熱反応を伴うため, 高  $\alpha$  分率化が難しい, ③ 粉砕を伴うため, 酸素量の増加, 粗大粒子の残存, 粒度を容易に調整できないなどの解決すべき問題点があった。

金属不純物は, 工業用 Si の一方向性凝固精製技術による高純度化と単結晶 Si 層の活用で低減出来た。高  $\alpha$  分率化は, 一定の形状の窒化供試体をモデルとした窒化反応の表式化を試み, 温度別単位時間当たりの窒化率を制御できる昇温パターンを見出したことで, 高  $\alpha$  分率の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末が安定的に量産出来るようになった。

金属 Si 直接窒化法の本質的な問題である金属 Si を窒化した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  塊の③粉砕に伴う問題は, 窒化時に金属 Si 表面の  $\text{SiO}_2$  が高温下で  $\text{SiO}(\text{g})$  として取り除かれることに着目し,  $\text{SiO}(\text{g})$ ,  $\text{Si}(\text{g})$  と  $\text{NH}_3(\text{g})$  の気相反応を付与した新しい金属 Si 直接窒化法で解決できた。この気相法で生成した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の形態は  $\text{SiO}(\text{g})$ - $\text{NH}_3$  雰囲気下では針状微細結晶,  $\text{SiO}(\text{g})$ - $\text{CaF}_2(\text{g})$ - $\text{NH}_3$  雰囲気下では粒状微細結晶であった。その結果, 粉砕ではなく, 形態変化を活用した粒度調整が可能になり超微細粉末併せて焼結体での高温での強度劣化が小さい粒状微細低酸素粉末 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) を作製できた。

更に,  $\text{N}_2$ - $\text{NH}_3$  雰囲気下で窒化終了後, 引き続き  $1550^\circ\text{C}$  以上の高温下で熱処理すると, 生成した  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と不純物  $\text{SiO}_2$  により,  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  が生成すると同時に  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の形態も針状微細結晶から粒状微細結晶に変化することを見出し, 粒度調整が可能となった。

3.  $\text{AlN}$  材料

パワー半導体素子を搭載した銅回路で  $\text{AlN}$  基板が組み込まれたパワーモジュールが自動車に使用されるようになった。この  $\text{AlN}$  原料から回路化までの一貫生産プロセスを金属 Al 直接窒化法

の AlN 粉末で完成させたが, ① 金属 Al 直接窒化法と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>還元法の AlN 粉末の違いにより強度と熱伝導率に差がある, ② 接合時の残留応力により銅回路 AlN 基板の強度が低下する, ③ 銅回路形成の量産性が低いなどの応用上の問題が生じた。

原料製造方法の違いによる強度と熱伝導率は, 焼結助剤として Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いれば脱脂工程での酸化の度合いよる Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の液相焼結の組成領域の違いが大きく影響していることがわかった。接合時の残留応力は, 接合時の両材料の熱膨張係数の違いにより発生するが, 接合時の接合ロー材の Ag の Cu 板への拡散距離が影響していることがわかり, 接合温度と時間を適切に制御することにより改善できた。銅回路 AlN 基板の量産化は, 接合層の組織観察により, 層別に適切なエッチング液を選択すれば不要な接合ロー材を完全に除去できることを見出し, 量産性の高いフルエッチングプロセスを開発した。

一方, 高熱伝導性ファイラーにおいては, 電子機器の高密度化に対し, AlN 粉末より高熱伝導が期待される AlN whisker の合成を Al-N<sub>2</sub>系で 1550℃ から 1650℃ において, Al 蒸気と N<sub>2</sub> の気相反応により AlN whisker を合成した。その結果, AlN whisker は VS 機構により生成し, その形態は過飽和度, つまり, P<sub>Al</sub> の分圧に影響を受けることがわかった。AlN 焼結体のマイクロ組織制御, 高熱伝導性ファイラーとして好適な高アスペクト比の AlN whisker は低 P<sub>Al</sub> 分圧下で作製できることも見出した。

#### 4. まとめ

##### (1) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料

従来の固気反応による金属 Si 直接窒化法に気相法の付加並びに窒化温度以上の熱処理により Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> の形態が変化することを見出した。その結果, 粉砕ではなく, 形態変化を活用した粒度調整が可能になり超微細粉末, 粒状微細低酸素粉末を作製できた。更に, 両粉末を焼結したところそれぞれ低温焼結, 高温強度の低下抑制の効果があつた。

##### (2) AlN 材料

AlN 材料では, AlN 原料から回路化までの一貫生産プロセスを金属 Al 直接窒化法の AlN 粉末で完成させた。また, AlN 粉末より高熱伝導が期待される高熱伝導性ファイラーとして好適な高アスペクト比の AlN whisker を最も基礎となる Al-N<sub>2</sub>系において過飽和度又は Al 蒸気分圧を調整することにより作製できる見通しを得た。今後, AlN 基板のマイクロ組織制御, 樹脂系放熱材料などの高信頼化に繋がると考えている。

## 学 位 論 文 要 旨

(Summary of the Doctoral Dissertation)

学位論文題目 (Dissertation Title)	金属直接窒化法による難焼結性材料 $\text{Si}_3\text{N}_4$ , $\text{AlN}$ の作製 — 特に, 形態制御と生成機構による高品質化—
氏 名(Name)	NAKAMURA Miyuki

## 1. Introduction

The representative highly sinter-resistant  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{AlN}$  in the structural and electronic materials have come to be widely used. In this study, high quality of raw materials, which has the greatest impact on the reliability of these ceramics, was mainly investigated.

In  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , direct nitridation of metallic Si, which enables lower cost, was performed, and adjustment of the grain size of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  raw material loss by controlling the morphology of Si nitride products was investigated.

In  $\text{AlN}$ , since  $\text{AlN}$  whiskers with higher thermal conductivity as well as  $\text{AlN}$  powder have been attracting attention,  $\text{AlN}$  whisker formation was investigated in the simplest  $\text{Al-N}_2$  system to understand the morphological behavior and formation mechanism of  $\text{AlN}$  whiskers.

2.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  material

$\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics have come to be used not only in electronic components but also in vehicles as a result of advances in raw material synthesis and sintering technology in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

The  $\text{Si}_3\text{N}_4$  raw material production can be roughly divided into the direct metal Si nitridation method and the silicon halide method using  $\text{SiCl}_4$  as raw material. Since  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder in the silicon halide method is synthesized via gas phase, it is easy to adjust the particle size with high purity and high  $\alpha$ -fraction (ratio of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  to  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), and is superior in the raw material preparation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  materials. On the other hand, the direct metal-Si nitridation method is a cost-effective process because it enables mass production, but it has some problems to be solved.

- (1) large amount of metal impurities because industrial Si is used,
- (2) difficulty in achieving high  $\alpha$ -fraction because of the large exothermic reaction,
- (3) increased oxygen content due to pulverization, remaining coarse particles and inability to easily adjust particle size.

Metal impurities, however, can be reduced by utilizing single crystal Si scrap, and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  with a high  $\alpha$ -fraction can be stably mass-produced by improving the sintering conditions. The essential problem of the metal-Si direct nitridation method, i.e., the problem associated with (3), was solved by a new metal Si direct nitridation method that imparts gas phase reaction of  $\text{SiO}(\text{g})$ ,  $\text{Si}(\text{g})$  and  $\text{NH}_3(\text{g})$ , focusing on the fact that  $\text{SiO}_2$  on the metal-Si surface is removed as  $\text{SiO}(\text{g})$  under high temperature during nitridation.

The morphology of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  produced by this vapor phase method was needle-like fine crystals under

SiO(g)-NH<sub>3</sub> atmosphere and granular fine crystals under SiO(g)-CaF<sub>2</sub>(g)-NH<sub>3</sub> atmosphere. As a result, it was possible to adjust the grain size by using the morphological change instead of pulverization, and to produce granular fine Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder with less strength degradation at high temperature in the sintered compact.

### 3. AlN material

Power modules that incorporate AlN substrates in copper circuits with power semiconductor devices are now being used in automobiles. This integrated production from AlN raw materials to circuits was completed with AlN powder by the metal Al direct nitriding method, but the following application problems arose.

- (1) Differences in strength and thermal conductivity due to the difference between AlN powder by the direct metal Al nitriding method and AlN powder by the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduction method,
- (2) Residual stress during bonding reduces the strength of AlN substrates for copper circuits; and
- (3) Mass production of copper circuit formation is not possible.

These problems were solved by optimizing the amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition and sintering temperature, optimizing the bonding temperature and time, and improving the etching method.

On the other hand, synthesis of AlN whiskers with high thermal conductivity has attracted much attention. In this study, AlN whiskers were synthesized at 1550-1650°C in a simple Al-N<sub>2</sub> system, and their morphology was explained by the change in supersaturation. It was also found that AlN whiskers with high aspect ratio, which are suitable for high thermal conductivity fillers, can be prepared under low Al partial pressure.

### 4. Conclusions

#### (1) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> material

A novel direct metal-Si nitridation method was developed by adding SiO(g), Si(g) and NH<sub>3</sub>(g) gas phase reactions in the nitridation reaction of metallic Si. The morphology of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> formed by this vapor phase method was needle-like fine crystals under SiO(g)-NH<sub>3</sub> atmosphere and granular fine crystals under SiO(g)-CaF<sub>2</sub>(g)-NH<sub>3</sub> atmosphere. Powders prepared by this method were also produced as granular fine oxygen powders (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) with low strength degradation at high temperatures in sintered compacts.

#### (2) AlN material

The integrated production process from AlN raw materials to circuitry has been completed with AlN powder by the direct metal Al nitriding method. Furthermore, high aspect ratio AlN whiskers for high thermal conductivity materials could be produced by controlling supersaturation or low Al vapor partial pressure in the simplest Al-N<sub>2</sub> system. This high aspect ratio AlN whiskers could be connected to higher reliability of AlN substrates with Cu and resin-based heat dissipation materials in the future.

## 学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

山口大学大学院創成科学研究科

氏名	中村 美幸
審査委員	主査：小松 隆一
	副査：酒多 喜久
	副査：鬼村 謙二郎
	副査：藤森 宏高
	副査：麻川 明俊
論文題目	<p>金属直接窒化法による難焼結性材料 <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math>, <math>\text{AlN}</math> の作製  —特に、形態制御と生成機構による高品質化—  (Preparation of Highly Sinter-resistant Materials <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math> and <math>\text{AlN}</math> by Direct Metal Nitridation Method -Especially, High Qualification by Morphology Control and Formation Mechanism-)</p>
<p><b>【論文審査の結果及び最終試験の結果】</b></p> <p>構造材料、電子材料セラミックスを代表する難焼結材料である <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math> と <math>\text{AlN}</math> 材料は広く使用されている。本研究では低コストで作製出来る金属直接窒化法を応用し、これらセラミックスの信頼性に最も影響を与える原料の高品質化を検討した。<math>\text{Si}_3\text{N}_4</math> では形態制御による粒度調整、<math>\text{AlN}</math> では高熱伝導が期待される whisker に注目し、<math>\text{Al}</math> 粉末と <math>\text{N}_2</math> との反応による高アスペクト比の <math>\text{AlN}</math> whisker を作製するため温度変化に伴う形態挙動とその生成機構を検討した。</p> <p><math>\text{Si}_3\text{N}_4</math> では金属 <math>\text{Si}</math> 直接窒化法と <math>\text{SiCl}_4</math> を原料としたハロゲン化ケイ素法に大別されるが、金属 <math>\text{Si}</math> 直接窒化法は大量生産が可能であることよりコスト的には有利なプロセスと言われていたが、①工業用 <math>\text{Si}</math> を用いるため金属不純物量が多い、②粉碎を伴うため酸素量の増加及び粒度を容易に調整できないなどの課題を抱えていた。そこで本研究では窒化時に金属 <math>\text{Si}</math> 表面の <math>\text{SiO}_2</math> が高温下で <math>\text{SiO}(\text{g})</math> として取り除かれることに着目し、<math>\text{SiO}(\text{g})</math>, <math>\text{Si}(\text{g})</math> と <math>\text{NH}_3(\text{g})</math> の気相反応を付与した新しい金属 <math>\text{Si}</math> 直接窒化法を開発した。この気相法で生成した <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math> の形態は <math>\text{SiO}(\text{g})</math>-<math>\text{NH}_3</math> 雰囲気下では針状微細結晶、<math>\text{SiO}(\text{g})</math>-<math>\text{CaF}_2(\text{g})</math>-<math>\text{NH}_3</math> 雰囲気下では粒状微細結晶であった。針状微細結晶からは超微細粉末が作製出来、この原料を用いると通常の焼結温度 (1750℃) を 1550℃まで低温化出来ることが判った。一方粒状結晶原料中の酸素量は通常品の半分以下に低減出来、高温(1200℃)での圧縮強度は室温でのそれと較べ変化が無いことが判った。更に、<math>\text{SiO}(\text{g})</math>-<math>\text{CaF}_2(\text{g})</math>-<math>\text{NH}_3</math> 雰囲気では工業炉の劣化が激しいので、<math>\text{N}_2</math>-<math>\text{NH}_3</math> 雰囲気下で窒化終了後、引き続き 1550℃以上で熱処理することで、生成した <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math> と不純物 <math>\text{SiO}_2</math> により <math>\text{Si}_2\text{ON}_2</math> が生成すると同時に <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math> の形態も針状微細結晶から粒状微細結晶に変化することを見出し、<math>\text{F}</math> ガスを使用しないで低酸素原料が作製出来た。</p> <p>以上の結果から、<math>\text{Si}_3\text{N}_4</math> 原料作製に雰囲気制御金属 <math>\text{Si}</math> 直接窒化法を開発し、作製した <math>\text{Si}_3\text{N}_4</math></p>	

(様式 9 号)

の形態制御等の検討から、従来の  $\text{Si}_3\text{N}_4$  原料作製法では得られなかった特性を示す  $\text{Si}_3\text{N}_4$  セラミックスを作製出来た。

AIN も原料、焼結、接合、回路化などの技術が進み、パワー半導体素子を搭載した銅回路 AIN 基板が組み込まれたパワーモジュールが自動車に使用されるようになった。パワーモジュールを構成する熱伝導放熱基板に用いられる高熱伝導性フィラーは、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  より高熱伝導率を持つ BN、AIN が求められている。そこで AIN 粉末より高熱伝導が期待される AIN whisker の合成を基本となる Al- $\text{N}_2$  系で  $1300^\circ\text{C}$  から  $1650^\circ\text{C}$  で、Al 蒸気と  $\text{N}_2$  の気相反応で AIN whisker を合成した。その結果、AIN whisker は VS 機構により生成し、その形態は過飽和度、つまり  $P_{\text{Al}}$  の分圧に影響を受けることがわかった。AIN 焼結体のマイクロ組織制御、高熱伝導性フィラーとして最適な高アスペクト比の AIN whisker は低  $P_{\text{Al}}$  分圧下で作製できることを見出した。

一方 AIN 原料から回路化までの一貫生産プロセスを金属 Al 直接窒化法の AIN 粉末で完成させたが、その間、①金属 Al 直接窒化法と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  還元法の AIN 粉末の違いにより強度と熱伝導率に差がある、②接合時の残留応力により銅回路 AIN 基板の強度が低下する、③銅回路形成の量産性が低いなどの課題が生じた。これらの課題についても検討し、銅回路 AIN 基板の量産性の高いフルエッチングプロセスを開発した。

公聴会における主な質問内容は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  作製時の  $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$  ( $\text{H}_2$ ) ガス流量、AIN 析出に係る過飽和度、AIN の色の変化等であった。いずれの質問に対しても発表者からの的確な回答がなされた。以上より本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性ともに優れ、博士(工学)の論文に十分値するものと判断した。

論文内容及び審査会、公聴会での質問に対する応答などから、最終試験は合格とした。

なお、主要な関連論文の発表状況は下記のとおりである。(関連論文 計3編、参考論文 計0編)

関連論文

- 1)中村美幸, 麻川明俊, 北風 嵐, 小松隆一, 金属ケイ素直接窒化法による粒子形態制御した窒化ケイ素超微細粉の作製, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, 30,83-88, 2023.
- 2)Miyuki NAKAMURA, Kenta KUROGI, Yuka TAKAHASHI, Harutoshi ASAKAWA, Arashi KITAKAZE, Ryuichi KOMATSU, Morphological Changes and Formation Mechanism of AIN Whiskers in Al- $\text{N}_2$  System, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, 30,266-271,2023.
- 3)中村美幸, 麻川明俊, 北風 嵐, 小松隆一, 金属ケイ素直接窒化法で作製した多孔質窒化ケイ素塊への高温熱処理が形態変化と粉体特性に及ぼす影響, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, 31,11-16,2024.